

Eflani yöresi (Karabük) Alt-Orta Eosen yaşlı fosilli kireçtaşlarının Jeokimyası: Çökeltme Ortamı ve Paleosıcaklık Özellikleri

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 11.12.2024

Kabul/Accepted: 02.04.2025

Yaymlandı/Published: 01.10.2025

Geochemistry of Lower-Middle Eocene aged fossiliferous limestones in Eflani area (Karabük): Depositional Environment and Paleotemperature Characteristics

Asuman KAHYA^{1*} , Metin BAĞCI² ¹ MTA Genel Müdürlüğü, Mineraloji Petrografi Araştırma Koordinatörlüğü, Çankaya/Ankara, Türkiye² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

© The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, Yağlıca köyü'nde (Eflani, Karabük) yer alan Alt-Orta Eosen yaşlı fosilli kireçtaşından oluşan Safranbolu Formasyonu'nun jeokimyasal özellikleri, paleoredoks koşulları, çökeltme ortamı ve paleoklim koşulları ana, eser ve nadir toprak elementleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşının V/Cr, V/Sc, U/Th ve Ni/Co oranları oksik koşulları, V/(V+Ni) oranı ise disoksik ortamı işaret etmektedir. Ortalama -1.85 olan Mn* değeri, fosilli kireçtaşının indirgen koşullarda çökelmiş olduğunu göstermektedir. Ce anomali değeri ise 0.47 ile 0.59 arasında değişmekte olup, oksitleyici koşullar altında deniz suyundan itibaren çökeltme sürecinin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının oksik koşullardan anoksik koşullara kadar değişen redoks ortam koşullarında çökelmiş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 0.038 ile 0.04 arasında değişen paleoklim indeks $\sum (Fe + Mn + Cr + Ni + V + Co) / \sum (Ca + Mg + Sr + Ba + K + Na)$ değerleri, fosilli kireçtaşının çökeltmesi sırasında ortamın kurak olduğunu belirtmektedir.

Abstract

This study investigates the geochemical properties, paleoredox conditions, depositional environment, and paleoenvironmental conditions of the Safranbolu Formation, which is composed of fossiliferous limestone and located in Yağlıca Village (Eflani, Karabük). The analysis was conducted using major, trace, and rare earth elements. The fossiliferous limestones in the study area show an oxidic condition according to the V/Cr, V/Sc, U/Th, Ni/Co ratios, and a disoxide environment according to the V/(V+Ni) ratio. Based on the average -1.85 Mn* value, it was determined that the fossiliferous limestones in the study area occurred under reducing conditions. The Ce anomaly value is between 0.47 and 0.59, indicating that it precipitates from seawater under oxidizing conditions. As a result, it has been determined that the fossiliferous limestones in the study area were deposited under redox conditions ranging from oxidic to anoxic. Additionally, the paleoenvironmental index values, ranging from 0.038 to 0.04 $[\sum (Fe + Mn + Cr + Ni + V + Co) / \sum (Ca + Mg + Sr + Ba + K + Na)]$, indicate that the environment was arid during the deposition of the fossiliferous limestone.

Anahtar Kelimeler: Yağlıca köyü; Safranbolu formasyonu; Mineraloji-Petrografi; REE; Paleo-redoks koşulları.

Keywords: Yağlıca village; Safranbolu formation; Mineralogy-Petrography; REE; Paleo-redox condition.

1. Giriş

Ana oksitler, bazı iz elementler ve nadir toprak elementleri (REE'ler) karbonatlı kayaçların genel bileşimi ve çökeltme havzasındaki fizikokimyasal koşulları anlamak için kullanılır (Srivastava ve Singh 2019). Kimyasal sedimanter kayaçlar (örneğin karbonatlar, bantlı demir formasyonları, şistler ve fosfatlar) okyanusal, kıtasal ve kenar havzalarındaki sulardan çökelmiştir. Bu nedenle nadir toprak element (REE) konsantrasyonları, bu kayaçların oluşumunda etkili suların kökenini belirlemeye yardımcı olabilir (Banner vd. 1988, Frimmel 2009, Zhao vd. 2009). Karbonat kayaçlarındaki REE derişimleri ve desenleri, genellikle çökeltme ortamını, diyajenetik değişimleri ve jeolojik süreçleri yansıtır. Örneğin, düşük REE derişimleri, karbonat kayaçlarının denizel veya

okyanusal çökeltme ortamlarında oluştuğunu gösterebilir, çünkü bu ortamlarda REE'ler az miktarda birikir (Goldberg vd. 1963, Haskin ve Haskin 1966, Tlig ve M'Rabet 1985, Murray vd. 1990, 1992, Madhavaraju ve Ramasamy 1999, Armstrong-Altrin vd. 2003, Fu vd. 2011, Morad vd. 2010, Scherer ve Seitz 1980, Schieber 1988). Ayrıca, karbonat kayaçlarındaki REE desenleri, okyanusal paleo-redoks koşulları ve deniz anoksisi gibi faktörlerden etkilenebilir (Liu vd. 1988, German ve Elderfield 1990, Murray vd. 1991b). Bu faktörler, çözünürlük ve çökeltme oranları üzerinde belirleyici bir rol oynayarak, REE'lerin derişimlerini değiştirebilir, çünkü bu süreçler kayaçların mineralojik bileşimini ve kimyasal özelliklerini değiştirerek, REE'lerin konsantrasyonunu artırabilir veya azaltabilir (Armstrong-Altrin vd. 2003, Fu vd. 2011,

Scherer ve Seitz 1980). Sonuç olarak, karbonat kayaçlarındaki REE analizleri, çökeltme ortamının ve diyajenetik evrimin belirlenmesine yardımcı olur, böylece geçmiş iklim ve çevresel koşullar hakkında çıkarımlar yapılabilir. REE'lerin karbonat kayaçlarındaki dağılımı, çökeltme ortamının sistemini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu sistemler arasında deniz anoksisi (Liu vd. 1988, German ve Elderfield 1990, Murray vd. 1991b), okyanusal paleo-redoks koşulları (Wang vd. 1986, Elderfield ve Pagett 1986, Liu vd. 1988, Kato vd. 2002), yüzey verimliliği ve çökeltme hızındaki değişimler (Toyoda vd. 1990), kaynak alanına yakınlık (Murray vd. 1991b), litoloji ve diyajenez (German ve Elderfield 1990, Murray vd. 1991b, Nath vd. 1992, Madhavaraju ve Ramasamy 1999, Armstrong-Altrin vd. 2003, Madhavaraju ve Le 2009, Madhavaraju vd. 2010) ile paleocoğrafya ve çökeltme modelleri (Kamber ve Webb 2001, Kemp ve Trueman 2003) gibi faktörler yer almaktadır.

Türkiye'deki benzer çalışmalara örnek olarak Pehlivanlı (2019), Yozgat ili Sorgun ilçesinde yer alan Alt-Eosen yaşlı Çelttek formasyonunda petrolü şeyllerin ana ve iz element analizlerini baz alarak, petrollerin kimyasal bileşimi ve iz element dağılımları, paleo-sedimanter ortamın özelliklerini ve bu ortamın toplam organik karbon (TOC) içeriğiyle nasıl ilişkili olduğunu değerlendirmiştir. Özellikle, TOC ile iz element derişimleri arasındaki korelasyonlar, Çelttek formasyonundaki petrol birikiminin geçmiş çevresel koşullarını anlamada önemli bilgiler sunmuştur. Özyurt vd. (2020) ise Gümüşhane'deki Alt Kretase yaşlı Berdigia formasyonu kireçtaşlarının iz ve nadir toprak elementlerini (REE) inceleyerek, bu kireçtaşlarının paleo-redoks koşulları, çökeltme ortamı ve diyajenetik değişimlerini belirlemeyi amaçlamıştır.

Araştırmacı, Berdigia formasyonundaki REE desenlerinin, paleo-redoks koşullarındaki değişikliklerle nasıl ilişkilendiğini ve bu koşulların kireçtaşlarının mineralojik bileşimindeki etkilerini incelemiştir. Koralay ve Kılınçarslan (2015) ise Denizli'deki Paleozoyik yaşlı Hierapolis ve Domuz deresi'nde yer alan antika mermer ocaklarının ana, iz, REE ve izotop değerini incelemiştir. Bu çalışmada, her iki ocaktaki mermerlerin kimyasal bileşimlerinin benzer olduğunu ve bu mermerlerin aynı jeolojik kaynaktan türemiş olabileceğini göstermişlerdir. Mermerlerin izotop değerleri de çökeltme ortamlarının ve oluşum süreçlerinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmuştur. Bunlara ek olarak, Akkoça (2017), Saydam Ekern ve Volkan Arı (2022) gibi diğer araştırmacılar, sedimanter kayaçların jeokimyası üzerine önemli araştırmalar yapmışlardır. Akkoça (2017), farklı sedimanter kayaçlarındaki ana ve iz element derişimlerini inceleyerek, bu elementlerin çökeltme ortamları ve

diyajenetik süreçlerle ilişkisini araştırmıştır. Saydam Ekern ve Volkan Arı (2022) ise benzer bir yaklaşımla, sedimanter kayaçlardaki iz element ve REE analizlerini kullanarak, çökeltme ortamlarındaki değişikliklerin kayaçların kimyasal bileşimleri üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Bu çalışma, Yağlıca köyü (Karabük ili, Eflani ilçesi) sınırları içerisinde bulunan fosilli kireçtaşından oluşan Safranbolu formasyonu biriminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma alanında daha önce stratigrafi, biyostratigrafi, jeoloji ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Serdar ve Demir 1983, Kaya ve Dizer, 1983, Saner vd. 1980, Koçyiğit 1987, Timur ve Aksay 2002). Serdar ve Demir (1983), "Bolu, Mengen, Devrek Dolayının Jeolojisi ve Petrol Olanakları" başlıklı çalışmalarında, Bolu, Mengen ve Devrek bölgelerinin jeolojik yapısını incelemişler ve bu alanlardaki petrol potansiyelini değerlendirmişlerdir. Kaya ve Dizer (1981), "Bolu Kuzeyi Üst Kretase ve Paleojen Kayaların Stratigrafisi ve Yapısı" konulu çalışmaları ile Pontidler bölgesinde, Mestrihtiyen'den Lütisiyen'in sonuna kadar uzanan bir zaman diliminde en az 2450 metre kalınlığında denizel topluluğa ait kayaların varlığını vurgulamışlardır. Kaya ve Dizer (1983), "Mengen (Bolu) Eosen Kömür Havzasının Stratigrafisi" konulu çalışmalarında, Eosen tortul istifinin İpreziyen ile Lütisiyen sonu arasında, büyük olasılıkla Priaboniyen-arası yaşlı olduğunu ve 9 formasyona ayrılabilirdiğini belirtmişlerdir. Bu istifin, 1300 metreyi aşkın kalınlıkta olduğu ve egemen olarak denizel bir alt bölüm ile egemen olarak karasal bir üst bölüme ayrılabilirdiğini ifade etmişlerdir. Saner vd. (1980), "Karabük-Safranbolu Bölgesinin Jeolojisi, Türkiye 5. Petrol Kongresi" çalışmalarında, Safranbolu Havzası'nın doğuda Araç'tan batıda Karabük'e, güneyde Ovacık'tan kuzeyde Eflani'ye kadar uzanan Tersiyer molas havzası özelliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Safranbolu Havzası başlangıçta kuzeye doğru derinleşen bir havza iken, Üst Eosen sonrası Pontid dağlarının yükselmesiyle dağlararası bir havza biçimini alarak evrimini tamamladığını açıklamışlardır. Koçyiğit (1987) 'Karabük-Safranbolu Tersiyer havzası kuzey kenarının stratigrafisi ve niteliği' konulu çalışmada, Karabük-Safranbolu Tersiyer Havzasının Lütisiyen sonunda oluşmuş bir dağarası havzası özelliği taşıdığını vurgulamıştır. Timur ve Aksay (2002)'de Zonguldak F29 paftasında yeralan, Karabük, Safranbolu, Eflani, Ovacık arasını Prekambriyen'den Kuvaterner'e kadar jeolojik özelliklerini incelemiştir. Yukarıda belirtildiği gibi, Yağlıca köyünde yer alan Eflani kireçtaşının REE jeokimyası ile ilgili sistematik bir çalışma henüz yapılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışma ile, Alt-Orta Eosen yaşlı fosilli kireçtaşının jeolojisi, mineralojik-petrografik özellikleri, jeokimyasal özellikleri, çökeltme ortamı ve paleoredoks koşulları araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

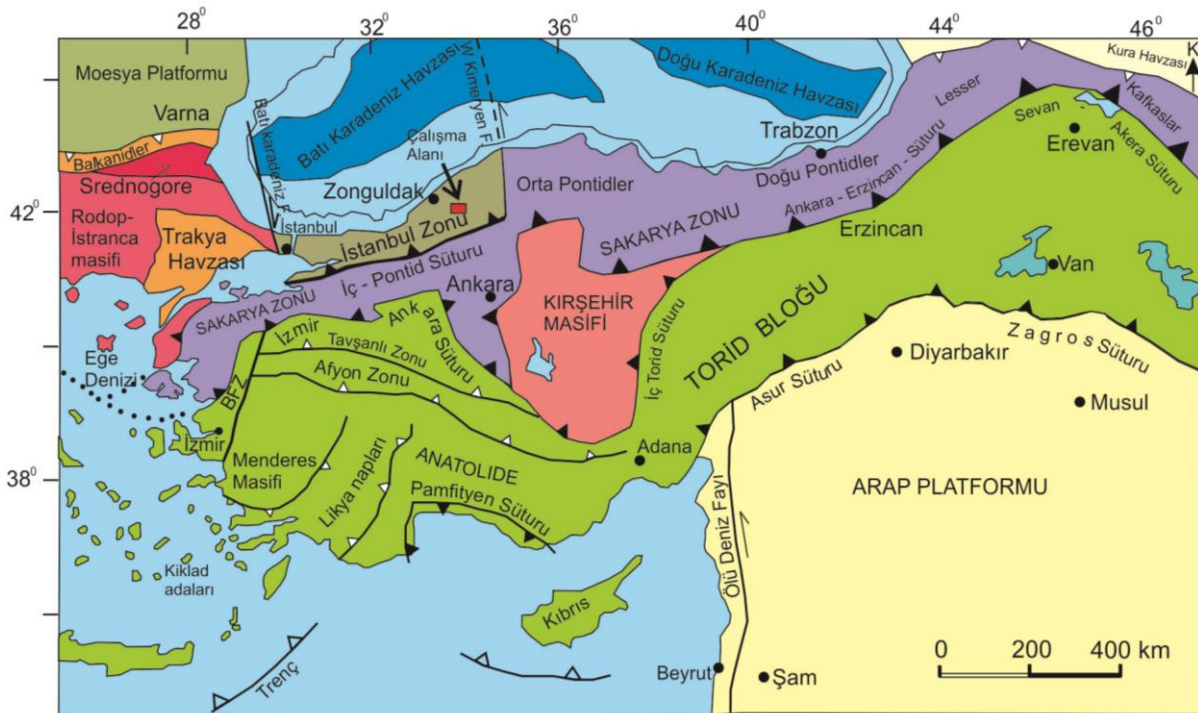
Eflani bölgesinde mineralojik-petrografik ve jeokimyasal analizler için 5 adet örnek, açık ocak işletmesinden alınmıştır. Tüm laboratuvar işlemleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nde (MTA) Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Mineraloji ve Petrografi Araştırma Koordinatörlüğü'nde gerçekleştirilmiştir. Mineraller, Leica DM4P polarize mikroskop kullanılarak tanımlanmıştır. X-ışını kırınımı (X-Ray Diffractometer-XRD) çalışmaları da kireçtaşının mineralojik içeriğinin belirlenmesi amacıyla X- Işınları Laboratuvarı'nda Bruker D8 Advanced ile yaptırılmıştır. X-ışını kırınımı analizleri, 40 kV jeneratör voltajı ve 40 mA akımda çalışan Cu anotlu difraktometre; gonyometre 2θ değerleri 0,04 s/step tarama hızında 4° ila 70° arasında değiştirilerek yapılmıştır. Toplam 5 adet kireçtaşının ana oksit analizleri X-ışınları Floresans Spectrometresi'nde (X-Ray Fluorerans-XRF) ile yaptırılmış olup ateşte kayıp ölçümü

gravimetrik olarak 1050 °C yapılmıştır. İz element analizleri de indüktif eşleşmiş plazma kaynaklı kütle spektrometresi (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer-ICP-MS) ile gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

3.1 Çalışma alanının Jeolojisi

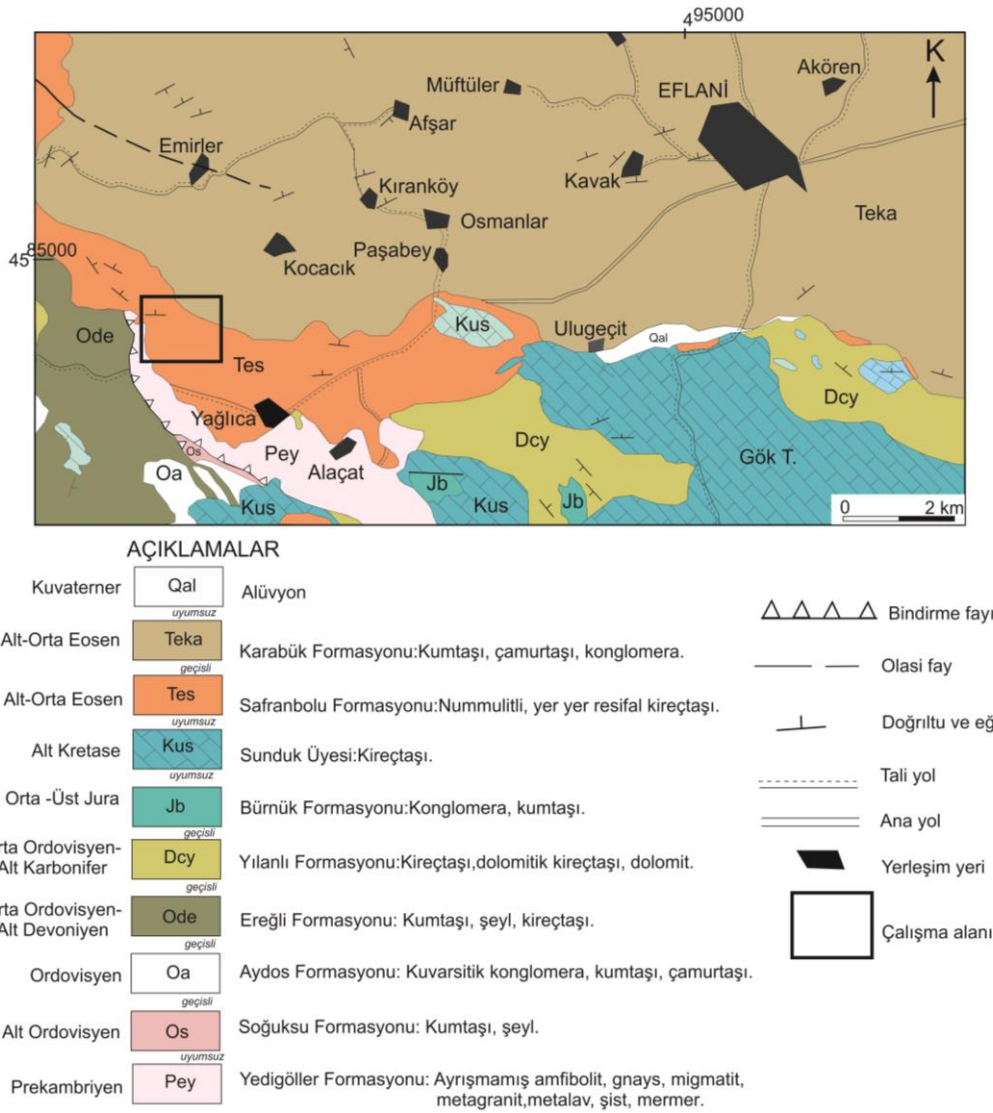
Çalışma alanı İstanbul Zonunda yer almaktadır (Şekil 1). İstanbul Zonu, Karadeniz'in güneybatı kenarında yer alan, yaklaşık 400 km uzunluğunda ve 70 km genişliğinde küçük bir kıta parçasıdır. İstanbul zonu, Prekambriyen kristalin temel ile bunu üzerleyen Ordovisiyen'den Karbonifer'e uzanan ve Karbonifer-Hersiniyen Orojenezi sırasında deforme olmuş, iyi gelişmiş transgresif bir sedimanter seriden oluşmaktadır (Aydın vd. 1986, Dean vd. 1997, Görür vd. 1997, Okay ve Tüysüz 1999). Çalışma alanında Prekamriyenden Kuvaternere kadar oluşan değişik yaşlarda çeşitli kaya türleri bulunmaktadır (Şekil 2).



Şekil 1. Türkiye'nin tektonik haritası (kalın çizgili içi dolu üçgenler eski dalma-batma zonlarının polaritesini, kalın çizgili açık üçgenler aktif dalma-batma zonlarını göstermektedir. BFZ: Bornova Fliş Zonu) (Okay ve Tüysüz 1999).

Çalışma alanında, temelde Serdar ve Demir (1983) tarafından adlandırılan Prekambriyen yaşlı **Yedigöller Formasyonu** yer almaktadır. Bu formasyon, amfibolit, gnays, migmatit, metagranit, metavolkanit, mermer ve şist gibi kayalardan oluşmakta olup, kalınlığına dair kesin bir bilgi bulunmamaktadır. Ancak, stratigrafik konumuna göre Prekambriyen yaşlı olduğu belirlenmiştir (Timur ve Aksay 2002). Bu birim üzerine açılal uyumsuzlukla gelen ve ilk kez Kaya (1982) tarafından adlandırılan Alt Ordovizyen yaşlı **Soğuksu Formasyonu (Os)**, Yağlıca köyünün güneyinde dar bir alanda yüzeylenmektedir. Formasyon, başlıca kumtaşı-şeyl ardalanmasından

oluşmaktadır (Kaya 1982). Alt seviyeleri şelf, orta ve üst seviyeleri ise gelgit etkili bir delta ortamını temsil etmektedir (Gedik ve Önalın 2001). Bu formasyon üzerine geçişli olarak gelen ve Kaya (1978) tarafından adlandırılan **Aydos Formasyonu (Oa)**, Yağlıca köyünün güneyinde dar bir alanda yüzeylenmektedir. Genellikle kuvars arenitlerden oluşmasına rağmen, yer yer kuvars kumtaşı, konglomera, çamurtaşı ve şeyl içermektedir. Üstte Ereğli Formasyonu ile geçişli, fosil içermeyen bu birim Alt Ordovizyen yaşlıdır (Timur ve Aksay 2002) ve sığ denizel ortamı temsil etmektedir (Gedik ve Önalın 2001).



Şekil 2. Eflani jeoloji haritası (Timur ve Aksay 2002)

Bu formasyon üzerine geçişli olarak gelen **Ereğli Formasyonu (ODE)**, ilk defa Serdar ve Demir (1983) tarafından adlandırılmış olup Eflani'nin güneyi ve güneybatısında yüzeylenmektedir. Formasyon, başlıca şeyl, kumtaşı ve kireçtaşından oluşmaktadır. İçerdiği fosillere göre (Pelecypod, Brachiopod) Orta Ordovizyen-Alt Devoniyen yaşlıdır (Timur ve Aksay 2002). Birim alttan üste doğru şelf, derinleşen şelf, havza yamacı, muhtemelen havza ve tekrar şelf ortamına geçiş ortamlarını ifade etmektedir (Gedik ve Önalın 2001).

Orta Devoniyen-Alt Karbonifer yaşlı **Yılanlı Formasyonu (DCy)**, kireçtaşı, dolomitik kireçtaşı ve dolomitten oluşmaktadır. İlk kez Saner ve arkadaşları (1980) tarafından adlandırılan bu birim, Eflani'nin güneyi ve batısında yüzeylenmektedir (Timur ve Aksay 2002). Birimin alt bölümleri şelf-yamaç, üst bölümleri ise şelf ortamını temsil etmektedir (Gedik ve Önalın 2001). Orta-Üst Jura yaşlı **Bürnük Formasyonu (Jb)**, ilk kez Ketin ve Gümüş (1963) tarafından adlandırılmış olup başlıca çakıltaşı, kumtaşı ve karbonatlı kumtaşından

oluşmaktadır. Görünür kalınlığı 200 metreye kadar ulaşan bu birim, daha yaşlı birimleri açısız uyumsuzlukla örtmektedir.

Formasyon, alüviyal-flüviyal bir ortamdan üste doğru sığ denizel ortama geçişi temsil etmektedir (Timur ve Aksay 2002). **Sunduk Üyesi (Kus)**, Alt Kretase yaşlı Ulus Formasyonu'nun bir üyesi olup, başlıca kireçtaşlarından oluşmaktadır ve Timur ve Aksay (2002) tarafından adlandırılmıştır. Daha yaşlı birimleri uyumsuz olarak örten bu birim, Safranbolu Formasyonu tarafından uyumsuz olarak örtülmektedir. Kalınlığı 200 metreye ulaşan birim, yamaç ve yamaçaltı havza çökelleriyle temsil edilmektedir (Timur ve Aksay 2002). Alt-Orta Eosen yaşlı kireçtaşlarından oluşan **Safranbolu Formasyonu (Tes)**, Timur ve Aksay (2002) tarafından adlandırılmış olup, Safranbolu ilçesi ve civarında geniş alanlar kaplamaktadır. Altındaki formasyon üzerine açısız uyumsuzlukla yer almaktadır (Timur ve Aksay 2002). Formasyon, altta çok ince bir konglomera-kumtaşı seviyesi ile başlayıp, üste doğru karbonatlı kumtaşı, kumlu kireçtaşı ve kireçtaşına

geçmektedir. Genellikle orta-kalın tabakalı olup, sarımsı, beyaz, açık gri ve pembe renkli, yumrulu yapıya sahiptir. Formasyonun kalınlığı 50-500 metre arasında değişmektedir. Fosil içeriği bakımından oldukça zengin olan Safranbolu formasyonu başlıca, Nummulites cf. Beaumonti d'ARCHIAC ve HAIME, Nummulites cf. Milecaput BOUBEE (A ve B formları), Nummulites cf. Planuatus LAMARCK, Nummulites aturicus JOLY ve LEYMERIE, Nummulites sp., Orbitolites complanatus LAMARCK, Distichoplax biserialis sp., Gypsina sp., Alveolina sp., Assilina sp., Morozovella sp., Globigerina sp., Lockhartina sp., Orbitolites sp., Operculina sp., Flosculina sp., Anomalina sp., Rotaliidae, Valvulinidae, Taxtularidae ve Miliolidae fosillerini içermektedir (Timur ve Aksay 2002). Bu fosillere dayanarak, birimin yaşının Alt-Orta Eosen yaşlı olduğu ve dış şelf ortamında çökeldiğini belirlenmiştir (Timur ve Aksay 2002). Çalışma konusunu oluşturan fosilli kireçtaşları bu birime aittir. Birim, üste doğru yanal ve düşey yönde Alt-Orta Eosen yaşlı Karabük Formasyonu'na (Tek) geçmektedir. İlk defa Saner vd. (1980) tarafından adlandırılan bu formasyon, alt seviyelerde marn, üste doğru ise kilaşı ve kumtaşı araldanmasından oluşmaktadır. Kuvaterner yaşlı Alüvyon (Qal), akarsu yataklarında ve eski çukurluklar üzerine gelişmiş düz alanlarda çakıl, kum ve çamur çökelleri olarak yer almaktadır (Timur ve Aksay 2002).

3.2. Petrografi

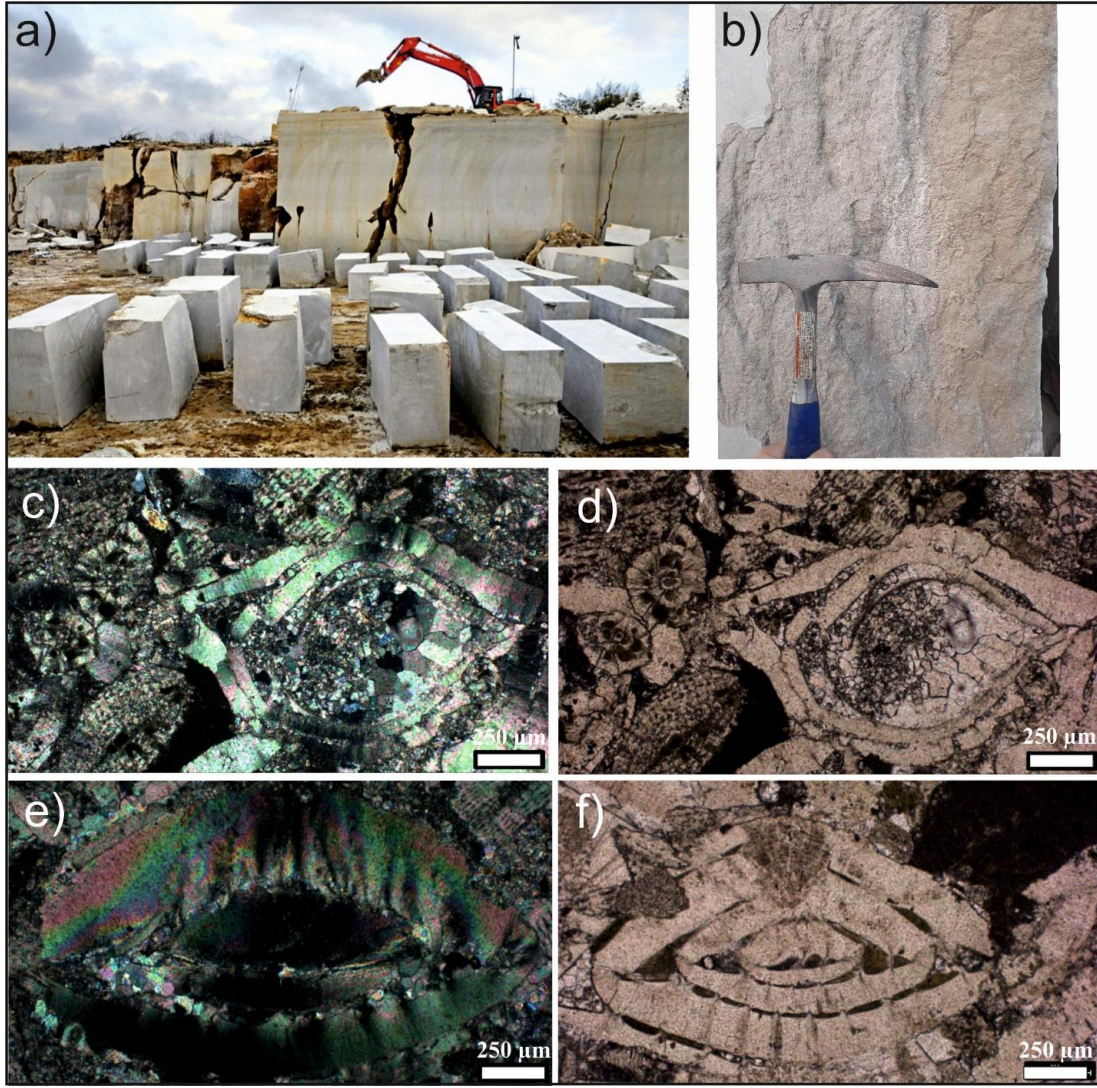
Örnek, makroskobik olarak açık yeşilimsi gri renkte (Light Greenish Gray, 5G 8/1) olup, Geological Rock-Color Chart (2009) standartlarına göre tanımlanmıştır (Şekil 3 a,b). Mineralojik ve petrografik incelemelere göre, ana bileşenlerin başlıca karbonat grubu mineralleri olduğu belirlenmiştir. Kayaç, iri ve genellikle mikritik, daha az sparitik dolgulu nummulit fosilleri ile zengin olup, bol miktarda spary kalsit çimentosu ve yer yer mikritik bağlayıcı malzeme içermektedir. Mikroskop altında yapılan incelemede, mikritikler (mikrokristalin karbonatlar) homojen ve özşekilsiz agregalar halinde gözlemlenmiş, mikritlerin tane büyüklüğü ise 4 µm olarak ölçülmüştür (Folk, 1962) (Şekil 4c, d, e, f). XRD analiz sonuçlarına göre yapılan yarı nicel hesaplamalarla karbonat grubu minerallerinin %97-98'inin kalsit, %2-3'ünün ise dolomit olduğunu belirlenmiştir (Şekil 3). Örneğin fosil içeriği yüzdesi ve spary kalsit çimentosu fazla olduğundan Folk (1962)'ye göre biyosparit olarak adlandırılmıştır.

3. Jeokimya

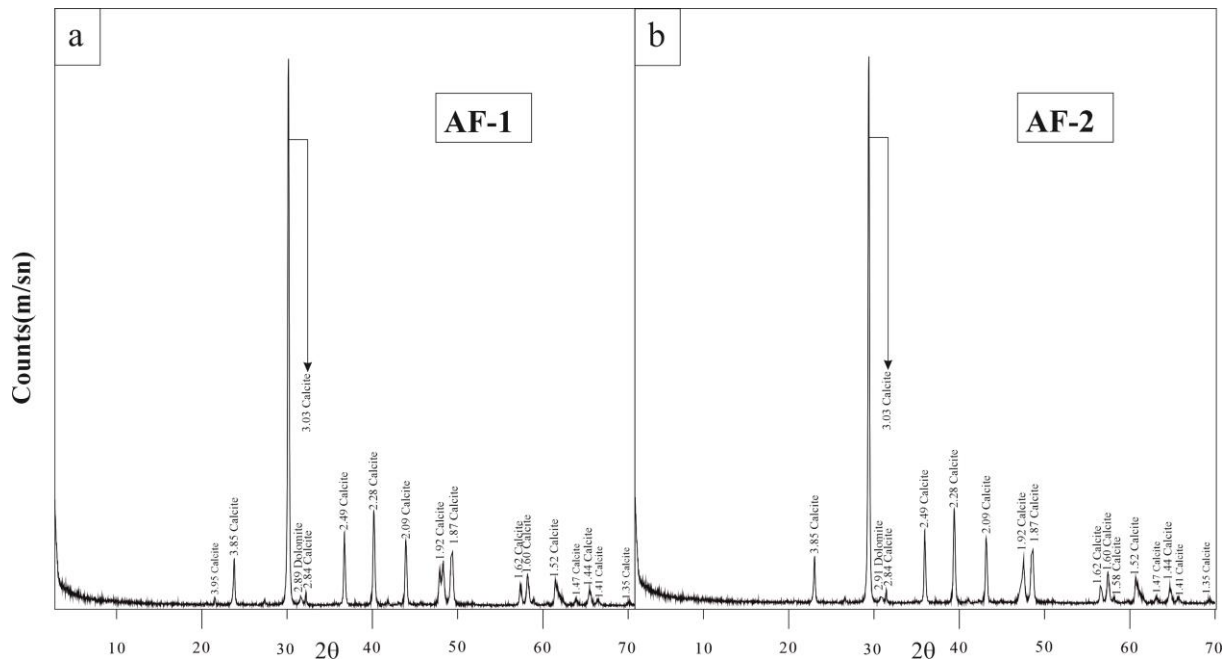
Tablo 1'de çalışmanın konusunu oluşturan Safranbolu formasyonunda yer alan memmer ocağından alınan fosilli kireçtaşı örneklerinin ana oksit analiz sonuçları

verilmektedir. İncelenen örneklerin, ana element içerikleri arasında CaO içeriği yüksek olup % 52.9-53.4 aralığında değişim göstermektedir. MgO, Na₂O ve K₂O içerikleri oldukça düşük değerlerde olup, sırasıyla % 0.7-0.8, %0.1 ve %0.05 arasında değişim göstermektedir (Şekil 5). SiO₂, Al₂O₃ ve toplam Fe₂O₃ konsantrasyonları ise sırasıyla % 1.0-1.4, % 0.3-0.4 ve % 0,3 oranında değişmektedir. TiO₂, MnO ve P₂O₅ içerikleri de düşük olup sırasıyla %0.005, %0.005, %0.05 dir. Ayrıca düşük Cr₂O₃ (% 0.005-0.01) değerlerine sahiptir (Tablo 1). Safranbolu Formasyonu'na ait kireçtaşı örneklerinin Tablo 1'de verilen bazı eser elementlerinden Sr, V, Cr, Ni ve Co konsantrasyonları sırasıyla 2879-309 ppm, 8-9 ppm, 0.0067-0,003 ppm, 2.5 ve 2.5 ppm arasında değişmektedir. Th ve U çok az değişkenlik gösterir. Th değeri 0.05 ppm ve U değeri ise 0.3 ila 0.4 ppm aralığındadır. Y ve Hf değerleri sırasıyla 2.6 – 3.5 ppm ve 0.2 ppm arasında değişkenlik gösterir. Sc ise 3.5 – 3.7 ppm aralığında değişim gösterir. Bu örneklerdeki Y/Ho ve Th/U gibi jeokimyasal oranlar sırasıyla 52-70 ve 0.13–0.17 ppm arasında değişir.

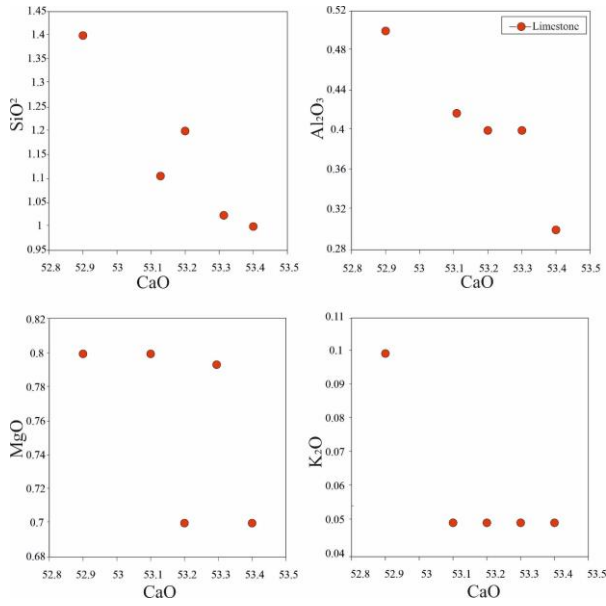
Çizelge 1'de görüldüğü gibi, numunelerin ΣREE değerleri 6.05-7.50 ppm aralığındadır. Bu verilere göre, fosilli kireçtaşı numunelerindeki LREE (Hafif REE) ve HREE (Ağır REE) sırasıyla 4.95-6.05 ve 1.2-1.4 ppm arasında değişmektedir. Buna bağlı olarak, LREE/HREEN oranları da 4.13-4.65 ppm aralığındadır. Numunelerin Ce ve Eu anomali değerleri, Taylor ve McLennan (1985) tarafından önerilen $Ce/Ce^* = 2 \times Ce_N / (La_N + Pr_N)$ ve $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm \times Gd)0.5$ formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemlerde, N, REE'nin PAAS'a göre normalize edilmiş değerlerini ifade etmektedir (Taylor ve McLennan 1985). Bu hesaplamalara dayanarak, Ce ve Eu anomali değerleri sırasıyla 0,47-0,59 ve 0.63-0.91ppm aralığındadır. Hesaplamalara göre (La/Lu)_N oranları 0.33 ile 0.42 ppm arasındadır. Örneklerin Sun ve McDonough normalize diyagramına göre (Şekil 6a) Ni, Sr, Zn, V, Sn açısından zenginleşirken Co, Ba, Cs, Hf, Th, U, Y, Be açısından tükendiği görülmektedir. Ayrıca örneklerin kondrit C1 normalize diyagramına göre La, Pr, Nd, Gd, Dy, Eb, Lu açısından zenginleştiği, Ce, Eu, Tb, Ho, Yb açısından fakirleştiği görülmektedir (Şekil 6b).



Şekil 3. a) Ocağın genel görünümü, b) Fosilli kireçtaşı örneğinin yakından görünümü, c,d,e,f,) Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının incekesit görüntüleri (c,e II.Nikol, d,f I. Nikol)



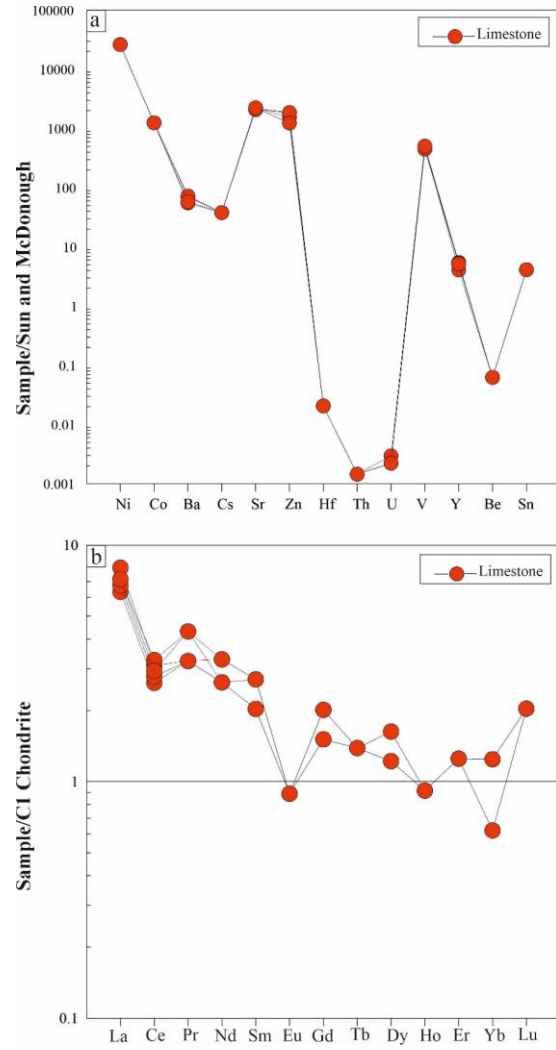
Şekil 4. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının XRD grafiği.



Şekil 5. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinin ana oksit dağılım diyagramları.

3.4. Paleo-oksidasyon Koşulları

Flugel ve Wedepohl (1967) ile Anderson (1974) çalışmalarında, Sr konsantrasyonunun ve Ca/Mg oranının, kireçtaşlarının depolanma ortamının derinliği ve tuzluluğunu belirlemek için önemli jeokimyasal faktörler olduğunu belirtmişlerdir. Sığ ve derin denizel ortamlardaki Sr konsantrasyonu sırasıyla 100 ile 499 ppm ve 500-3000 ppm arasında değişmektedir (Flugel ve Wedepohl 1967). Ayrıca, Sr ile deniz sularının tuzluluğu arasında yakın bir ilişki bulunmakta olup, kireçtaşının düşük tuzlu bir ortamda birikmesi Sr konsantrasyonunun tükenmesine yol açmaktadır (Anderson 1974).



Şekil 6. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinin Sun ve McDonough (1989) ve C1 kondrit normalize diyagramları McDonough ve Sun (1995).

Çizelge 1. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının ana, eser ve nadir toprak element değerleri.

	AF-1	AF-2	AF-3	AF-4	AF-5
Ana oksitler (%)					
SiO ₂	1.1	1.0	1.4	1.0	1.2
Al ₂ O ₃	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4
Fe ₂ O _{3t}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MgO	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7
CaO	53.1	53.4	52.9	53.3	53.2
Na ₂ O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
K ₂ O	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05
TiO ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
P ₂ O ₅	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Cr ₂ O ₃	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01
LOI	43.9	43.9	43.8	43.9	43.8
Toplam	99.91	99.00	100.0	100.00	99.91
İz elementler (ppm)					
Ni	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Co	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Sc	3.7	3.5	3.7	3.7	3.5

Çizelge 1. (Devamı) Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının ana, eser ve nadir toprak element değerleri.

	AF-1	AF-2	AF-3	AF-4	AF-5
Ba	29	30	23	30	24
Cs	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sr	309	307	287	307	309
Zn	4	5	6	6	4
Hf	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Th	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
U	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
V	9	9	8	8	9
Y	3.5	2.6	3.3	3.4	3.3
Be	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Sn	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
<i>Nadir Toprak Elementler (ppm)</i>					
La	1.9	1.5	1.7	1.6	1.7
Ce	1.9	1.6	2.0	1.7	1.8
Pr	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4
Nd	1.5	1.2	1.5	1.2	1.2
Sm	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3
Eu	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Gd	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4
Tb	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Dy	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4
Ho	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Er	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tm	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Yb	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1
Lu	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ΣREE	7.5	6.05	7.35	6.45	6.75
Ce/Ce*(PAAS)	0.47	0.54	0.59	0.55	0.47
Eu/Eu*(PAAS)	0.63	0.91	0.63	0.77	0.75
Pr/Pr*(PAAS)	0.96	1.13	1.20	1.11	1.50
La/La*(PAAS)	25	1.81	1.14	1.81	0.73
Nd _{SN} /Yb _{SN}	1.07	1.0	1.07	1.07	1.0
Y/Dy	8.75	8.67	11	11.3	8.25
Y/Ho	70	52	66	68	66

Ce/Ce*, $2x \text{ Ce}_{\text{PAAS}}/(\text{La}_{\text{PAAS}} + \text{Pr}_{\text{PAAS}})$; Pr/Pr*, $\text{Pr}_{\text{PAAS}}/(0.5\text{Ce}_{\text{PAAS}} + 0.5\text{Nd}_{\text{PAAS}})$; Eu/Eu*, $\text{Eu}_{\text{PAAS}}/(\text{Sm}_{\text{PAAS}} + \text{Gd}_{\text{PAAS}})^{0.5}$; La/La*, $\text{La}_{\text{PAAS}}/(\text{Pr}_{\text{PAAS}} + 2\text{Nd}_{\text{PAAS}})$ (Taylor ve Mc Lennan (1985), PAAS-Post Archean Australian Shale (Arcean Sonrası Avustralya Şeyli)

İncelenen fosilli kireçtaşı örneklerinde Sr konsantrasyonu düşük olup, 287 ile 309 ppm arasında değişmektedir. Bu verilere dayanarak, çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının sıg ve düşük tuzlu bir denizel ortamda çökelmiş sonucuna varılmaktadır. Ayrıca, kireçtaşlarındaki çökeltme ortamının tuzluluğu, Ca/Mg oranının artışıyla azalır (Marshner 1968). Marshner (1968), Ca/Mg oranının karbonat kayaçlarının oluşumu sırasındaki kararlılık durumunun bir göstergesi olduğunu ve Ca/Mg oranındaki azalmanın, buna karşılık gelen tuzluluk artışıyla ilişkili olduğunu ifade etmiştir. Ca/Mg oranının yüksek konsantrasyonu, kireçtaşı çökeltimi sırasında deniz suyunun nispeten daha az buharlaştığını gösterir. İncelenen fosilli kireçtaşı örneklerinin yüksek Ca/Mg oranları (78.77-90.88), bu kireçtaşlarının düşük tuzluluk koşullarında ve deniz suyunun az buharlaştığı ortamlarda çökelmiş olduğunu göstermektedir.

Kireçtaşlarının çökeltmesi sırasında paleo-redoks koşulları, V/Cr, V/(V + Ni), V/Sc, U/Th, Ni/Co ve Mn* gibi redoksa duyarlı element oranları kullanılarak belirlenebilir (Wignall ve Myers 1988, Rimmer 2004, Tribovillard vd. 2006, Mir 2015, Kimura ve Watanabe 2001). Jones ve Manning (1994), V/Cr oranının oksik koşullar için <2, disoksik koşullar için 2-4.25 ve suboksik-anoksik koşullar için >4.25 olduğunu belirtmiştir. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının ortalama V/Cr oranı 0.16 olup, oksik koşulları göstermektedir. V/Sc oranı 9'dan düşük olduğunda oksitleyici koşulları, 9'dan büyük olduğunda ise suboksik koşulları işaret eder (Kimura ve Watanabe 2001). Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinin ortalama V/Sc oranı 2.38 olup, 9'dan düşük olan bu değer oksitleyici koşullarda çökeltme olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Ni/Co oranı <5, 5-7 ve >7 sırasıyla oksik, disoksik ve suboksik-anoksik çökeltme ortamlarını işaret eder (Jones

ve Manning 1994). Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinin Ni/Co değeri 1 olup, bu da oksik çökeltme koşullarını göstermektedir (Tablo 1).

V/(V + Ni) oranı, kireçtaşlarındaki paleo-redoks koşullarını belirlemek için kullanılan bir diğer jeokimyasal parametre olup, bu oranın >0.84, 0.54-0.82 ve 0.46-0.60 değerleri sırasıyla anoksik, disoksik ve oksik koşullarla ilişkili olduğunu ifade etmektedir (Jones ve Manning 1994). Buna göre incelenen fosilli kireçtaşlarının ortalama V/(V + Ni) değeri 0.77 olup, bu da disoksik çökeltme ortamını göstermektedir. Ancak, bu sonuç, oksik bir çökeltme ortamını ifade eden Ni/Co oranı sonucu ile uyumsuzdur (Tablo 1).

Co, çökeltme koşullarını belirlemek için yararlı bir gösterge olup, genellikle oksik koşullarda Ni ile karşılaştığında zenginleşir (Jones ve Manning 1994). Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinde Co konsantrasyonu 2.5 ppm olarak belirlenmiştir (Tablo 1). Ayrıca, sedimanter kayaların eski redoks durumlarını belirlemek için Ce anomalisi de kullanılmaktadır. Sedimanter kayalarda Ce, kolayca Ce⁺⁴'e oksitlenerek pozitif bir anomali oluşturur. Ce/Ce* oranı 0.10'dan büyükse, bu pozitif bir anomaliyi ve oksitlenmiş bir ortamı gösterirken, 0.10'dan küçük bir Ce/Ce* oranı negatif bir Ce anomalisi ve anoksik bir ortamı işaret etmektedir (Cox vd. 1995). Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinin hesaplanan Ce anomalisi 0,47 ile 0,59 arasında değişmektedir ve 0,10'dan büyük bu değer, oksitleyici koşullar altında deniz suyundan itibaren çökeltmeyi ifade etmektedir.

Önceki çalışmalar, Fe ve Mn'nin farklı redoks davranışlarıyla karakterize edildiğini göstermiştir. Oksik koşullar altında, Mn ve Fe oksit şeklinde çökeltirken; indirgenmiş koşullar altında ise Fe genellikle sülfür olarak çökeltir, Mn ise daha hareketli olur veya karbonatlarla birleşir (Bellanca vd. 1996). Aşağıdaki denklem, çökeltme ortamlarının paleo-redoks koşullarını belirlemek için kullanılan bir diğer (Machhour vd. 1994, Bellanca vd.1997):

$$Mn^* = \log [(Mn \text{ örnek}/Mn \text{ şeyl}) / (Fe \text{ örnek}/Fe \text{ şeyl})].$$

Wedepohl (1978b), bu denklemde Mn ve Fe'nin şeyl değerlerini sırasıyla 600 ve 46.15 ppm olarak kabul ederek, depolanma ortamının paleo-redoks koşullarını hesaplamak için kullanılabileceğini belirtmiştir. Buna göre pozitif değerlerdeki Mn* indeksi oksitleyici bir ortamı yansıtırken, negatif değerlerdeki Mn* indeksi indirgeyici bir ortamı yansıttığı belirtilmiştir. İncelenen fosilli kireçtaşı örneğinin Mn* değeri ortalama (-1.85), olup indirgeyici çevre koşullarını belirtmektedir.

Th/U oranları, çevresel redoks koşullarını belirlemede önemli bir gösterge olarak kullanılmaktadır. Anoksik ortamlarda birikmiş çökeller, uranyum açısından daha zengin olup, oksik ortamlara kıyasla daha düşük Th/U oranlarına sahiptir. Th/U oranları 2'nin altında olan değerler, anoksik denizel çökelleri işaret ederken, 2-7 aralığındaki oranlar oksik denizel çökelleri, 7'den yüksek değerler ise oksitleyici karasal ortamları temsil etmektedir (Wignall ve Twitchett 1996, Ganai vd. 2018). İncelenen fosilli kireçtaşında, Th/U oranlarının 0.12 ile 0.17 arasında değişmesi, çökellerin indirgeyici (anoksik) koşullarda biriktiğine işaret etmektedir.

Toryum (Th), yüksek oranda indirgeyici veya oksitleyici koşullardan bağımsız olarak çözünür Th⁴⁺ formunda bulunur (Wignall 1994) ve genellikle kil mineralleriyle ilişkili kırıntılı bir kökene sahiptir. Yüksek U/Th oranları, yüksek oranda indirgeyici koşullarla tutarlıdır; U/Th > 1.25 suboksik/anoksik ortamları, U/Th < 0.75 ise normal oksik denizel çökelleri temsil etmektedir (Wignall 1994). Çalışma alanındaki U/Th oranı yüksek değerler göstermekte olup, 6 değerine sahip olan Yağlıca köyü fosilli kireçtaşının, suboksik/anoksik koşullar altında çökeltmiş olduğunu ortaya koymaktadır. Oksitleyici bir ortam, düşük U içeriği ile karakterize edilirken, oksijen eksikliği olan bölgelerde biriken çökeller daha yüksek U içeriğine sahip olmaktadır (Armstrong Altrin vd. 2015). Oksijenli koşullarda biriken denizel çökeller, düşük U içerikleri ile tanımlanırken (Somayajulu vd. 1994, Madhavaraju ve Ramasamy 1999a), oksijenin minimum olduğu bölgelerde ise yüksek U içerikleri gözlemlenmektedir (Barnes ve Cochran 1990, Klinkhammer ve Palmer 1991, Sarkar vd. 1993, Somayajulu vd. 1994, Nath vd. 1997, Madhavaraju vd. 2015). Sonuç olarak, çalışma alanındaki fosilli kireçtaşının ortalama düşük U içeriği (ortalama 0,32 ppm), çökeltme sırasında oksijenli bir ortamın varlığını göstermektedir.

Ottijenik U (U = U toplam - Th/3) konsantrasyonu, 2 ppm'in altındaki değerlerle oksik depolanma koşullarını belirtirken, 2 ppm'in üzerindeki değerler disoksik koşulları işaret etmektedir (Wignall ve Myers 1988). Oksijenli denizel ortamlarda biriken çökeller, düşük U içerikleri ile tanımlanırken (Somayajulu vd. 1994, Madhavaraju ve Ramasamy 1999), oksijen eksikliği olan çökeller ise yüksek U içerikleriyle karakterize edilmektedir (Klinkhammer ve Palmer 1991, Somayajulu vd. 1994, Nath vd. 1997). Ayrıca, oksik ortamlarda uranyum, U⁺⁶ formuna dönüşürken, indirgeyici ortamlarda U⁺⁴ olarak çökeltmektedir (Wright vd. 1984, Madhavaraju ve González-León 2012). Çalışmada incelenen fosilli kireçtaşının düşük ottijenik U içeriği (1.52 ppm) (Tablo 1), çalışma alanındaki karbonatların uranyumun U⁺⁶ formuna

mobilize olduğu oksik ortamlarda çökelmiş olduğunu göstermektedir.

3.5. Paleo- iklim Durumu

C değeri, paleoiklim değişikliklerini değerlendirmek için kullanılan bir parametredir (Zhao vd. 2007, Moradi vd. 2016, Tao vd. 2017). C-değeri, $\Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co}) / \Sigma(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})$ şeklinde hesaplanır (Turgeon ve Brumsack, 2006; Algeo ve Tribovillard 2009). Yüksek C değerleri (>0.8), nemli bir paleoiklimi yansıtırken, düşük C değerleri (kurak paleoiklimi işaret eder). 0.2 ile 0.4, 0.4 ile 0.6, 0.6 ile 0.8 arasındaki değerler sırasıyla yarı kurak, yarı kurak- yarı nemli ve yarı nemli paleoiklim koşullarını göstermektedir (Qiu vd. 2015, Moradi vd. 2016, Zhang vd. 2020). Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının C değerleri 0.038 ile 0.04 (ortalama 0.0382) arasında değişmekte olup, bu durum kurak bir ortamı işaret etmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışma, Karabük ili, Eflani ilçesine bağlı Yağlıca Köyü'nde, Alt-Orta Eosen yaşlı Safranbolu Formasyonu'na ait fosilli kireçtaşları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Mikroskobik incelemelere göre, bu fosilli kireçtaşlarının büyük Nummulites fosilleri içerdiği ve bağlayıcı malzemesinin çoğunlukla sparitik çimentodan oluştuğu belirlenmiştir. Bu özellikler doğrultusunda, Folk (1962) sınıflamasına göre, söz konusu kireçtaşları, biyosparit olarak tanımlanmıştır. Daha önce, Timur ve Aksay (2002) tarafından yapılan çalışmada, bu formasyonun dış şelf ortamı özellikleri taşıdığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ise, Yağlıca Köyü fosilli kireçtaşlarının ana, iz element ve nadir toprak elementleri (REE) analiz sonuçlarına dayanarak, bu kireçtaşlarının oluştuğu çevresel koşulların paleo-redoks durumu, paleo-tuzluluk ve paleo-sıcaklık koşulları değerlendirilmiştir.

Jeokimyasal parametreler, fosilli kireçtaşlarının çökme ortamına dair ayrıntılı bilgiler sunmaktadır. Düşük Sr içeriği (287-309 ppm), sıg, düşük tuzlu denizel ortamları işaret ederken, yüksek Ca/Mg oranları (78.77-90.88), düşük tuzluluk ve deniz suyunun az buharlaştığı bir çökme ortamını yansıtmaktadır. Bu veriler, denizel ortamın tuzluluk seviyesinin düşük ve deniz suyunun sınırlı bir şekilde buharlaştığı koşulları ortaya koymaktadır. Paleo-redoks koşullarını belirlemek amacıyla kullanılan V/Cr, V/(V + Ni), V/Sc, U/Th, Ni/Co ve Mn* gibi jeokimyasal parametreler (Wignall ve Myers 1988, Rimmer 2004, Tribovillard vd. 2006, Mir 2015, Kimura ve Watanabe 2001), fosilli kireçtaşlarının oluştuğu çevresel koşullar hakkında önemli veriler sunmaktadır. Bu verilere göre, çalışma alanındaki fosilli kireçtaşlarının

ortalama V/Cr oranı 0.16, V/Sc oranı ise 2.38 olup, bu değerler oksik (oksijenli) çökmeyi göstermektedir. Ni/Co oranının 1.0 olması, oksik çökme koşullarını doğrulamaktadır. Çalışma alanındaki fosilli kireçtaşı örneklerinden hesaplanan Ce anomali değerinin 0.47 ile 0.59 arasında değişmesi, oksitleyici koşullar altında deniz suyunun etkisiyle çökme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, V/(V+Ni) değeri 0.77 ve Mn* değeri (ortalama -1.85), disoksik (oksijenin kısıtlı olduğu) ve indirgeyici (oksijensiz) koşulları yansıtmaktadır. Th/U oranı ise 0.12-0.17 arasında değişmekte olup, anoksik (oksijensiz) koşullar altında çökme sürecine işaret etmektedir. Fosilli kireçtaşlarının oksijenli koşullarda çökelmiş olduğunu gösteren bir diğer parametre ise düşük ottijenik içeriğe sahip U (U = toplam U-Th/3, ortalama 0.32 ppm) değeridir. Bu veriler ışığında, Yağlıca Köyü fosilli kireçtaşlarının paleo-ortam koşullarının, redoks koşullarının oksik (oksijenli) ile anoksik (oksijensiz) koşullar arasında değişen koşulları yansıttığı ve ortamın zamanla oksijenli koşullardan oksijensiz koşullara doğru bir geçiş yaptığı sonucuna varılmaktadır. Sr ve Ca/Mg oranlarının yanı sıra, paleo-iklim değişikliklerini değerlendiren C-değeri de bu bölgedeki kurak iklim koşullarını yansıtmaktadır (Turgeon ve Brumsack 2006, Algeo ve Tribovillard 2009). C-değeri ($C = \Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co}) / \Sigma(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})$) 0.038-0.04 arasında değişmekte olup, ortalama değeri 0.0382'dir ve bu değerler bölgedeki kurak iklim koşullarını yansıtmaktadır.

Çalışma alanında fosilli kireçtaşının, fosil içerikleri, mineralojik özellikler ve jeokimyasal parametreler, bu kayacın oluştuğu ortamın geçmişteki iklim koşulları, tuzluluk ve redoks durumu hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu veriler, Safranbolu Formasyonu'nun dış şelf ortamında çökelmiş olduğunu bir kez daha doğrulamaktadır. Sonuç olarak, Yağlıca Köyü fosilli kireçtaşlarının sıg, düşük tuzlu denizel bir ortamda çökelmiş olduğu, redoks koşullarının ise oksik ile anoksik arasında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Arazi çalışmaları, numune alma, laboratuvar çalışmaları, makale yazımı ve orijinal taslak görselleştirme
Yazar 2: Makale yazımı, analizlerin yorumlanması ve orijinal taslak görselleştirme

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma kapsamında MTA Genel Müdürlüğü, Mineraloji Petrografi Araştırma Koordinatörlüğü'ne, ayrıca İncekesit laboratuvarı, XRD Analizi laboratuvarı ve Maden Analizleri Teknoloji Dairesine teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca makalenin gelişmesine katkı sağlayan yapıcı eleştiri ve katkılarından dolayı isimlerini bilmediğimiz iki hakeme de teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Akkoca, D.B., 2017. Geochemistry of Neogene Lacustrine Sediments from Western of Elazığ (Turkey): Implications for Provenance and Tectonic Setting. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **17/3**, 1109-1121. <https://doi.org/10.5578/fmbd.66277>
- Eker, Ç.S., Arı, U.V., 2022. Geochemical characterization of late Jurassic – early Cretaceous age limestones from Gümüşhane (NE-Turkey): Identification of the source of organic matter and paleoenvironment conditions. *Carbonates and Evaporites*, **38:12**, 3-13. <https://doi.org/10.1007/s13146-022-00835-9>
- German C.R., Hergt, J., Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. *Chemical Geology*, **155**, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00141-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00141-7)
- Gedik, İ., Önal, M., 2001. Çamdağ (Sakarya ili) Paleozoyik stratigrafisine ait yeni gözlemler. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, *Yerbilimleri Dergisi*, **14/ 1-2**, 61-76.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Schmitt, R.A., 1963. Rare earth distributions in the marine environment. *Journal of Geophysical Research*, **68**, 4209–4217. <https://doi.org/10.1029/JZ068i014p04209>
- Görür, N., Monod, O., Okay, A.I., Şengör, A.M.C., Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Sakıncı, M., Akkök, R. 1997. Palaeogeographic and tectonic position of the Carboniferous rocks of the western Pontides (Turkey) in the frame of the Variscan belt. *Bulletin De La Société Géologique de France*, **168(2)**, 197- 205.
- Haskin, M.A., Haskin, L.A., 1966. Rare Earths in European Shales, A Redetermination. *Science*, **154**, 507–509. <https://doi.org/10.1126/science.154.3748.507>
- Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geological indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, **111**, 111–129. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-X)
- Kaya, O., 1978. İstanbul Ordovisiyen ve Silüriyen. Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü Yayın Organı, **4 (1-2)**, 1-22.
- Kaya, O. ve Dizer, A., 1981. Bolu Kuzeyi Üst Kretase ve paleojen kayalarının Stratigrafisi, MTA Dergisi, Sayı, **97/98**, 57-77.
- Kaya, O., 1982. Ereğli, Yiğilca, Bolu, Kuzey Mengen alanlarının stratigrafi ve yapı Özellikleri, TPAO Rapor No. 1639.
- Kaya, O., Dizer, A., 1983. Stratigraphy and structural features of the Mengen (Bolu) Eocene coal basin, Bulletin of the Mineral Research and Exploration, **97/98**, 123-139.
- Kamber, B.S., Webb, G.E., 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 2509-2525. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00613-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00613-5)
- Kemp, R.A., Trueman, C.N., 2003. Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: Geochemical clues to the palaeoenvironment. *Sedimentary Geology*, **155**, 109–127. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(02\)00163-X](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(02)00163-X)
- Koçyiğit, A. 1987. Karabük-Safranbolu Tersiyer havzası kuzey kenarının stratigrafisi ve niteliği, **30**, 61-69, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, Şubat Sayısı, Ankara.
- Kimura, H., Watanabe, Y., 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, **29**, 995–998. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029%3C0995:OAATPC%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029%3C0995:OAATPC%3E2.0.CO;2)
- Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55/7**, 1799-1806p. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90024-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90024-Y)
- Koçyiğit A (1987) Stratigraphy and nature of the northern margin of the Karabük-Safranbolu Tertiary basin. Bulletin of the Geological Society of Turkey, **30**, 61-69.
- Koralay, T., Kılınçarslan, S., 2015. Minero-petrographic and isotopic characterization of two antique marble quarries in the Denizli region (western Anatolia, Turkey). *Periodico Di Mineralogia*, **84/2**, 263-288. <https://doi.org/10.2451/2015PM0013>
- Liu, Y.G., Miah, M.R.U., Schmitt, R.A., 1988. Cerium, a chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1361–1371. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90207-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90207-4)
- McDonough, W.F., Sun, S.-s., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Madhavaraju, J., Lee, Y.I., 2009. Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern India: implications on provenance and paleoredox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **26(2)**, 380–394.

- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., 1999. Rare earth elements in limestones of Kallankurichchi Formation of Ariyalur Group, Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu. *Journal of the Geological Society of India*, **54**, 291–301.
- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., 1999a. Rare earth elements in limestones of Kallankurichchi Formation of Ariyalur Group, Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu. *Journal of Geological Society of India*, **54**, 291–301.
- Madhavaraju, J., Lee, Y.I., 2010. Influence of Deccan volcanism in the sedimentary rocks of Late Maastrichtian-Danian age of Cauvery basin Southeastern India: constraints from geochemistry. *Current Sciences*, **98(4)**, 528–537.
- Madhavaraju, J., González-León, C.M., 2012. Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **29**, 478–491.
- Madhavaraju, J., Hussain, S.M., Ugeswari, J., Nagarajan, R., Ramasamy, S., Mahalakshmi, P., 2015. Chapter 10- Paleo-Redox Conditions of the Albian-Danian Carbonate Rocks of the Cauvery Basin, South India: Implications for Chemostratigraphy. *Chemostratigraphy*, 247–271.
- Marshner, H., 1968. Ca-Mg-distribution in carbonates from the Lower Keuper in NW-Germany. In: Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe. Springer, Heidelberg, pp 128–135.
- Machhour, L., Philip, J., Oudin, J.L., 1994. Formation of laminite deposits in anaerobic–dysaerobic marine environments. *Marine Geology*, **117**, 287–302. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(94\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0025-3227(94)90021-3)
- Mir, A.R., 2015. Rare earth element geochemistry of Post-to Neo-Archean shales from Singhbhum mobile belt, Eastern India: implications for tectonic setting and paleo-oxidation conditions. *Chinese Journal of Geochemistry*, **34**, 401–409. <https://doi.org/10.1007/s11631-015-0052-8>
- Morad, S., Al-Aasm, I.S., Sirat, M., Sattar, M.M., 2010. Vein calcite in Cretaceous carbonate reservoirs of Abu Dhabi: Record of origin of fluids and diagenetic conditions. *Journal of Geochemical Exploration*, **106**, 156–170. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.03.002>
- Moradi, A.V., Sarı, A., Akkaya, P., 2016. Geochemistry of the Miocene oil shale (Hançili Formation) in the Çankırı-Çorum Basin, Central Turkey: Implications for Paleoclimate conditions, source–area. *Sedimentary Geology*, **341**, 289–303. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.05.002>
- Murray, R.W., Buchholtz ten Brink, M., Jones, D.L., Gerlach, D.C., Price Russ III, G., 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, **18**, 268–271. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1990\)018%3C0268:REEAIO%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018%3C0268:REEAIO%3E2.3.CO;2)
- Murray, R.W., Buchholtz ten Brink, M., Gerlach, D.C., Price Russ III, G., Jones, D.L., 1992. Inter-oceanic variation in the rare earth, major and trace element depositional chemistry of chert: perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1897–1913. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90319-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90319-E)
- Nath, B.N., Roelandts, I., Sudhakar, M., Plueger, W.L., 1992. Rare Earth Element patterns of the Central Indian Basin sediments related to their lithology. *Geophysical Research Letters*, **19**, 1197–1200.
- Nath, B.N., Bau, M., Ramalingeswara Rao, B., Rao, Ch.M., 1997. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2375–2388. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00094-X)
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 263–283. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00422-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00422-8)
- Okay, A.I., Tüysüz, O., 1999. Tethyan sutures of northern Turkey. In: Durand B, Jolivet L, Horvath F, Ranne M (eds) The Mediterranean Basins: Tertiary Extension within the Alpine Orogen. Geological Society London Special Publications, **156**, 475–515. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1999.156.01.22>
- Özyurt, M., Kırmacı, M.Z., Al-Aasm, I., Hollis, C., Taslı, K., Kandemir, R., 2020. REE Characteristics of Lower Cretaceous Limestone Succession in Gümüşhane, NE Turkey: Implications for Ocean Paleoredox Conditions and Diagenetic Alteration. *Minerals*, **10(8)**, 683, 2–25. <https://doi.org/10.3390/min10080683>
- Pehlivanlı, B.Y., 2019. Factors controlling the paleo-sedimentary conditions of Çeltektek oil shale, Sorgun-Yozgat/Turkey. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, **158**, 251–263. <https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.494703>
- Qui, X.W., Liu, C.Y., Wang, F.F., Deng, Y., Mao, G.Z., 2015. Trace and rare earth element geochemistry of the upper triassic mudstones in the southern Ordos basin, central China. *Geological Journal*, **50 (4)**, 399–413. <https://doi.org/10.1002/gj.2542>

- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical Paleoredox Indicators in Devonian-Mississippian black Shales, central Appalachian basin (USA). *Chemical Geology*, **206**, 373–391.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.029>
- Sarkar, A., Bhattacharya, S.K., Sarin, M.M., 1993. Geochemical evidence for anoxic deep water in the Arabian Sea during the last glaciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57/5**, 1009-1016.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90036-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90036-V)
- Saner, S., Taner, I., Aksoy, Z., Siyako, M., Bürkan, K.A., 1980. Karabük-Safranbolu bölgesinin jeolojisi, Türkiye 5. Petrol Kongresi, s:111-122.
- Serdar, H., Demir, O., 1983. Bolu, Mengen, Devrek dolayının jeolojisi ve petrol olanakları. TPAO rapor No.1322 (yayınlanmamış).
- Scherer, M., Seitz, H., 1980. Rare-earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their distribution during diagenesis. *Chemical Geology*, **28**, 279–289.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90049-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90049-2)
- Schieber, J., 1988. Redistribution of rare earth elements during diagenesis of carbonate rocks from Mid-Proterozoic Newland Formation, Montana, USA. *Chemical Geology*, **69**, 111-126.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90163-5)
- Somayajulu, B.L.K., Yadav, D.N., Sarin, M.M., 1994. Recent sedimentary records from the Arabian Sea. *Proceedings of the Indian Academy Sciences*, **103**, 315–327.
- Srivastava, V.K., Singh, B.P., 2018. Depositional environments and sources for the middle Eocene Fulra Limestone Formation, Kachchh Basin, western India: Evidences from facies analysis, mineralogy, and geochemistry. *Geology Journal*, **54(1)**, 1-21.
<https://doi.org/10.1002/gj.3154>
- Sun, S.S., McDonough, W.F., (1989). Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J., Eds., *Magmatism in the Ocean Basins*, Geological Society, London, Special Publications, **42**, 313-345.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Tao, S., Xu, Y., Tang, D., Xu, H., Li, S., Chen, S., Liu, W., Cui, Y., Gou, M., 2017. Geochemistry of the Shitoumei oil shale in the Santanghu Basin, Northwest China: Implications for paleoclimate conditions, weathering, provenance, and tectonic setting. *International Journal of Coal Geology*, **184**, 42-56.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.11.007>
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, **232**, 12–32.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Tlig, S., M'Rabet, A., 1985. A comparative study of the Rare Earth element (REE) distributions within the lower Cretaceous dolomites and limestones of Central Tunisia, *Sedimentology*, **32**, 897–907.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-91.1985.tb00739.x>
- Veizer, J., 1983. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., and Land, L.S. (eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. The Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, **3**-100p.
- Wedepohl, K.H., 1978b. Manganese: abundance in common sediments and sedimentary rocks; in K. H. Wedepohl, ed., *Handbook of Geochemistry*, **II-3**, Berlin, Springer-Verlag, p. 25-K-1-25-K-17.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition And Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **21-1**, 312 p.
<https://doi.org/10.1002/gj.3350210116>
- Wignall, P.B., Twitchett, R.J., 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science*, **272**, 1155–1158.
<https://doi.org/10.1126/science.272.5265.1155>
- Zhang, K., Liu, R., Liu, Z.J., Li, B.L., Han, J.B., Zhao, K.A., 2020. Influence of volcanic and hydrothermal activity on organic matter enrichment in the Upper Triassic Yanchang Formation, southern Ordos Basin, Central China. *Marine and Petroleum Geology*, **112**, 104059.
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104059>
- Zhao, Z.Y., Zhao, J.H., Wang, H.J., Liao, J.D., Liu, C.M., 2007. Distribution characteristics and applications of trace elements in Junggar Basin. *Natural Gas Exploration and Development*, **30**, 30–33 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y.Y., Zheng, Y.F., Chen, F., 2009. Trace element and strontium isotope constraints on the sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chemical Geology*, **265**, 345–362.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.04.015>
- Timur, E., Aksay, A., 2002. 1/100000 ölçekli, Türkiye Jeoloji Haritası, Zonguldak-F29 Paftası.
- Wignall, P.B., Myers, K.J., 1988. Interpreting the benthic oxygen levels in mudrocks, a new approach. *Geology*, **16(5)**, 452–455.
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016%3C0452:IBOLIM%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016%3C0452:IBOLIM%3E2.3.CO;2)
- Wright, J., Seymour, R.S., Shaw, H.I., 1984. REE and Nd isotopes in conodont apatite variations with geological age and depositional environment. *Geological Society of America, Special Paper*, **196**, 325–340.
- Wignall, P.B., 1994. *Black shales*. University of Leeds, Clarendon Press, Oxford, **30**, 136p.

Turgeon, S., Brumsack, H.J., 2006. Anoxic vs dysonic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy. *Chemical Geology*, **234(3-4)**, 321-339.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.05.008>